Ueber die

molekulare Umlagerung

einiger

Hydrazoverbindungen

unter dem Einfluss von Mineralsäuren.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der philosophischen Doctorwürde

vorgelegt der

Hohen philosophischen Facultät

der

Universität Freiburg im Breisgau

von

Oscar Müller

aus Düsseldorf.

HAMBURG 1883.

J. H. Meyer's Buchdruckerei, Grimm 14.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41550827_0184

Nachstehende Untersuchung wurde im chemischen Universitätslaboratorium des Herrn Professor Dr. Fittig zu Strassburg auf Veranlassung des Herrn Privatdocenten Dr. G. Schultz ausgeführt.

Ich ergreife diese Gelegenheit, meinen hochverehrten Lehrern für die mir gewordene Anregung und Unterstützung meinen aufrichtigen Dank auszusprechen.

Einleitung.

Durch die Umlagerung von Hydrazokörpern in zweisäurige Diphenylbasen hat sich uns ein neuer Weg zur Synthese von Diphenylderivaten eröffnet, der wegen des meist glatten Verlaufs der Reaktion in vielen Fällen zur Darstellung der erwähnten Substanzen der einfachste, in einigen überhaupt bisher der einzige ist.

Bis vor Kurzem wurden auf diesem Wege erhalten: Benzidin, Diphenylin[1]), m-Dichlordiamidodiphenyl[2]) (aus m-Dichlorhydrazobenzol), m-Dibromdiamidodiphenyl[3]), o-Tolidin[4]), m-Tolidin[5]) und p-Tolidin[6]). Die Umlagerung findet der Hauptsache nach in der Weise statt, dass die beiden in Parastellung zur Hydrazogruppe befindlichen Kohlenstoffatome in Bindung treten, während sich die beiden freiwerdenden Wasserstoffatome mit der Hydrazogruppe zu zwei Amidogruppen vereinigen. Paraazoverbindungen können sich natürlich nicht in Parastellung umlagern. Da bei der Bildung des Diphenylins die Bindung der beiden Benzolkerne einer Amidogruppe gegenüber in Orthostellung stattfindet, so ist naheliegend, dass

---

[1]) Schmidt, Schultz, Ann. 207, 330, 354.
[2]) Laubenheimer, Ber. 8, 1625.
[3]) Gabriel, Ber. 9, 1407.
[4]) Petriew, Ber. 6, 557.
[5]) Goldschmidt, Ber. 11, 1626.
[6]) Melms, Ber. 3, 554.

bei Umlagerung von Paraazoverbindungen, in denen also die Parastellen (in Bezug auf die Azogruppe) besetzt sind, die Kohlenstoffbindung in Orthostellung zu letzterer eintritt.

Vor einiger Zeit behauptete Heumann[1]), dessen Versuche, p-Dichlor- und Dibromhydrazobenzol mit Mineralsäuren umzulagern, negative Resultate ergaben, dass Paraazoverbindungen, die ausser der Azogruppe durch ein elektronegatives Radikal substituirt seien, einer Umlagerung nicht fähig sind.

Wie von G. Schultz und Albert Müller im vorigen Jahre gefunden wurde, lassen sich in der That auch solche Parahydrazoverbindungen bei Modificirung des Verfahrens ebenfalls einer Umlagerung zugängig machen. Die Hauptbedingung ist, wie aus der zur Zeit noch nicht veröffentlichten Arbeit hervorgeht, dass bei gewöhnlicher Temperatur operirt wird. Sie führten so p-Hydrazotoluol glatt in p-Tolidin über, ferner gelang es ihnen, auch p-Dichlorhydrazobenzol umzulagern.

Für die vorliegende Arbeit hatte ich mir die Aufgabe gestellt, weitere Synthesen namentlich mit Homologen des Azobenzols vorzunehmen, behufs Darstellung von Diphenylderivaten, und auch bei Paraverbindungen zu untersuchen, ob diese sich analog wie p-Hydrazotoluol umlagern können, vor allem auch, in welcher Weise bei diesen die Umlagerung von Statten geht.

Es hat sich gezeigt, dass letztere am zweckmässigsten durch direkte Behandlung der Azokörper mit Zinnchlorürlösung und Salzsäure resp. Schwefelsäure zu bewerkstelligen ist.

---

[1]) Calm, Heumann, Ber. 13, 1181, 1182.

Die Reaktion wurde für folgende Körper zur Ausführung gebracht: p-Dibromazobenzol, p-Totuolazobenzol, o- und p-Azoaethylbenzol, Azometaxylol, Azomesitylen. Dann wurden die Versuche von Albert Müller über die aus o-Azotoluol erhaltenen Derivate fortgesetzt.

Da eine Zusammenstellung der Darstellung und der Eigenschaften der verschiedenen Azokörper einige beachtenswerthe, charakteristische Thatsachen besser hervorhebt und beleuchten lässt, so werde ich diese im Zusammenhang zuerst besprechen.

Im Allgemeinen wäre zu bemerken, dass zuerst die sämmtlichen Azoverbindungen aus den entsprechenden Nitroderivaten durch Behandlung mit Natriumamalgam in alkoholischer Lösung erhalten wurden. Es hat sich indess die Reduktion mit Zinkstaub in alkalischer Lösung besser bewährt.

I. Darstellung der Azokörper.

Paradibromazobenzol.

$$Br-(^4)C_6H_4(^1)-N=N-(^1)C_6H_4(^4)-Br.$$

Das p-Dibromazobenzol wurde anfangs aus p-Dibromazoxybenzol mit rauchender Schwefelsäure erhalten. Letzteres bildet sich beim Kochen von p-Bromnitrobenzol mit alkoholischer Kalilauge.

Indess erwies es sich als praktischer, das Dibromazobenzol mit Zinkstaub und alkoholischem Kali ganz nach der Vorschrift für Azoäthylbenzol (siehe unten) herzustellen. Man erhält es so neben etwas Dibromazoxybenzol und Dibromhydrazobenzol, von denen es sich leicht durch Kristallisation aus Alkohol trennen lässt, in gelbbraunen bis goldgelben Nadeln vom Schmelzpunkt 205 °.

Benzolparaazotoluol.

$$CH_3-(^4)C_6H_4(^1)-N=N-C_6H_5.$$

Darstellung:

Lässt man auf salpetersaures Paradiazotoluol Anilin einwirken, so bildet sich zunächst Paradiazotoluolamidobenzol oder Paramethyldiazoamidobenzol $CH_3-(^4)C_6H_4(^1)-N=N-NH-C_6H_5$, welches bei längerem Stehen mit

überschüssigem Anilin und etwas salzsaurem Anilin vollständig in Paramethylamidoazobenzol $CH_3-(^4)C_6H_4(^1)-N=N-C_6H_4NH_2$ übergeht.

Letzteres wurde in Alkohol gelöst und allmälig in eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol gegeben. Die Masse färbt sich intensiv roth, zugleich findet langsame Stickstoffentwicklung statt. Nach etwa zwölfstündigem Stehen wird langsam erwärmt, dann der Alkohol abdestillirt, und der Rückstand nach Versetzen mit Wasser und Natronlauge übergetrieben. Das übergehende rothe Oel erstarrt theilweise. Durch Absaugen und Umkrystallisiren erhällt man orangerothe Blättchen vom Schmelzpunkt 63° (corr.), die in Alkohol sehr löslich sind.

Analyse:

Die Analyse entspricht genau der Formel $C_6H_5N=N-C_6H_4-CH_3$:

0,1909 gr. Subst. gaben 0,1070 gr. H_2O und 0,5570 gr. CO_2.

	Gefunden	Berechnet
C	79,57 %	79,59 %
H	6,23 »	6,12 »

Orthoazoaethylbenzol.

$$C_2H_5-(^2)C_6H_4(^1)-N=N-(^1)C_6H_4(^2)-C_2H_5.$$

Darstellung:

Man löst 50 gr. durch wiederholtes Fraktioniren von der Paraverbindung befreites o-Nitroaethylbenzol in einer Lösung von 50 gr. Aetzkali in 200 gr. Alkohol auf und

setzt allmälig 60 gr. Zinkstaub zu. Es findet heftige Einwirkung statt. Die Masse färbt sich dunkel, zuweilen findet sogar bei anormalem Gang Entfärbung unter Bildung von Hydrazoaethylbenzol statt. Nachdem aller Zinkstaub zugesetzt, wird das Gemisch fünf bis sechs Stunden am Rückflusskühler gekocht, darauf noch heiss filtrirt, der Alkohol vom Filtrat abdestillirt und der schwarzrothe Rückstand, um die Kalilauge zu entfernen, in Wasser gegossen. Diese Masse, welche sich weder filtriren noch abheben lässt, wird mit Aether extrahirt, der Aetherauszug nach Schütteln mit verdünnter Salzsäure zur Entfernung etwa gebildeten Amidoaethylbenzols, verdunstet. Es scheiden sich lange, dunkelrothe Nadeln ab, die durch Umkrystallisiren aus Alkohol gereinigt werden. Die Ausbeute ist verhältnissmässig gut; sie beträgt an reinem festen Azoderivat 25—30 % der theoretischen Menge. Ausserdem eine grössere Menge eines dicken rothen Oels, aus welchem wegen geringer Verunreinigung mit dem Nitrokörper kein fester Körper abgeschieden werden konnte.

Eigenschaften:

Das o-Azoaethylbenzol ist in Alkohol, besonders heissem, leicht löslich und krystallisirt in langen, dicken, schön rothen Prismen, deren Flächen oft in Folge von Temperaturschwankungen während der Krystallisation stark gekrümmt sind. Der Schmelzpunkt liegt bei 46,5 ° (corr.).

Krystallmessung:

Herr Dr. Grünling hatte die Güte, eine Messung der Krystalle vorzunehmen, wofür ich demselben an dieser Stelle meinen Dank ausspreche.

Die Messung ergab folgendes:

Krystallsystem: Tetragonal.

a : c = 1 : 0,3455.

Beobachtete Formen: $\infty P\infty$, ∞P, P.

		Gemessen	Berechnet
$\infty P\infty : \infty P$	= 100 : 110 =	44° 59′	45°
$\infty P\infty : \infty P\infty$	= 100 : 010 =	89° 59′	90°
$\infty P\infty$: P	= 010 : 111 =	71° 55′	—
∞P : P	= 110 : 111 =	64° 15′	63° 58′

Die tiefdunkelrothen Krystalle sind stets nach der Axe c stark verlängert, und voll von Flüssigkeitseinschlüssen, so dass starke optische Störungen vorhanden sind.

Spaltbarkeit: nach $\infty P\infty$.

Analyse:

0,2240 gr. Subst. gaben 0,1576 gr. H_2O und 0,6624 gr. CO_2

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$
C	80,65 %	80,67 %
H	7,82 »	7,56 »

Paraazoaethylbenzol.

$C_2H_5-(^4)C_6H_4(^1)-N=N-(^1)C_6H_4(^4)-C_2H_5$.

Darstellung:

50 gr. durch Fraktioniren gereinigtes p-Nitroaethylbenzol wurden in derselben Weise wie die Orthoverbindung in alkoholischer Lösung mit dem gleichen Gewicht Kali-

hydrat und Zinkstaub behandelt. Die Reaktion ist weniger heftig; ein Theil des Zinks scheint immer unangegriffen zu bleiben. Die nach Filtration der heissen, braunen Lösung, Abdestilliren des Alkohols und Fällen mit Wasser abgeschiedene orangegelbe dickölige Masse liefert direkt keine Krystalle. Sie enthält ausser p-Azo- und Azoxyaethylbenzol eine braune feste in Alkohol und Ligroin schwer lösliche, in Benzol leichter lösliche Substanz, die bei Destillation unter starker Verkohlung unter anderem Azoaethylbenzol abspaltet. Aus der Benzollösung lässt sich kein krystallinisches Produkt erhalten.

Das Oel wird daher aus einem nicht zu kleinen Kölbchen über freier Flamme destillirt. Dabei findet unter theilweiser Verkohlung lebhafte, durch heftiges Aufschäumen sich bekundende Reaktion statt, indem ein Theil des Azokörpers sich erst bildet aus nicht flüchtigem Azoxyaethylbenzol und dem schwer löslichen Produkt. Die Reaktion kann bei zu schnellem Erhitzen so heftig werden, dass der ganze Kolbeninhalt übersteigt. Sobald die übergehenden Dämpfe ihre rothe Farbe verlieren, unterbricht man die Destillation, damit das Destillat nicht durch höher siedende Produkte verunreinigt wird. Das übergehende Oel erstarrt beim Schütteln mit verdünnter Salzsäure, welche nicht unbeträchtliche Mengen Amidoaethylbenzol auszieht. Die zurückbleibende orangerothe Masse wird aus Alkohol umkrystallisirt. Die Ausbeute beträgt 13—15 % der theoretischen Menge. Ausserdem erhält man noch Nitroaethylbenzol enthaltendes Oel in beträchtlicher Menge aus den Mutterlaugen.

Eigenschaften:

Das p-Azoaethylbenzol krystallisirt aus Alkohol, worin es ziemlich leicht löslich ist, in orangerothen

Blättchen oder dicken Prismen vom Schmelzpunkte 63° (corr.). Es siedet über 340° und verwandelt sich dabei in einen rothen Dampf.

Analyse:

Von der bei 50—60° getrockneten, dann geschmolzenen Substanz wurde eine Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung gemacht.

0,1689 gr. Subst. gaben 0,1199 gr. H_2O und 0,5007 gr. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{18}N_2$
C	80,85 %	80,67 %
H	7,91 »	7,56 »

Azotoluole.

o- und p-Azotoluol wurden in derselben Weise dargestellt wie die Azoaethylbenzole.

Auch hier zeigt sich dieselbe Verschiedenheit, indem bei der Darstellung des letzteren sowohl Azoxytoluol als auch ein brauner, in Alkohol schwer löslicher Körper sich bildet. Es musste deshalb auch hier die rohe Azoverbindung destillirt werden. Das Destillat liefert dann nach dem Extrahiren mit verdünnter Salzsäure und Umkrystallisiren den reinen Körper.

So dargestellt, bildet das p-Azotoluol orangefarbige Nadeln vom Schmelzpunkt 144°, während das o-Azotoluol in dunkelrothen bei 54° schmelzenden Blättchen oder Tafeln krystallisirt.

Azometaxylol.

$$\begin{matrix}CH_3(^2)\\CH_3(^4)\end{matrix}\!\!>C_6H_3(^1)-N=N-(^1)C_6H_3\!<\!\!\begin{matrix}(^2)CH_3\\(^4)CH_3\end{matrix}$$

Darstellung:

Das zur Darstellung von Nitrometaxylol verwandte m-Xylol war durch etwa 50- bis 60stündiges Kochen von rohem bei 138 –140° siedendem Xylol mit der doppelten Menge Kaliumdichromat, der dreifachen Schwefelsäure und der fünffachen Wasser, Abheben des unzersetzten Oels und Uebertreiben mit Wasserdampf erhalten.

Die Darstellung des Azokörpers geht ähnlich der des p-Azoaethylbenzols vor sich. Nach Beendigung der Reaktion, Trennung von Zink und Kalilauge bleibt eine schmierige, schwarzrothe Masse, ein Gemenge mehrerer Körper. Beim Ausziehen derselben mit Alkohol geht das, wenn unrein, leichtlösliche Azoxylol, dann schwerer lösliches Azoxyxylol in Lösung. Zurück bleibt eine braune, in heissem Alkohol sehr wenig lösliche Masse, die beim Destilliren verkohlt unter Abspaltung von Azoxylol. Es wurde deshalb immer die ölige Masse aus einem etwas geräumigen Kolben destillirt. Es tritt starke Verkohlung ein, zugleich gehen dunkelrothe Dämpfe von Azoxylol über. Gegen Ende der Destillation wird die Farbe der Dämpfe plötzlich hellgelb. Man unterbricht dann zweckmässig dieselbe, da sonst die Reinigung des Destillats bedeutend erschwert wird und doch nur noch wenig Azoxylol übergeht. Das noch flüssige Produkt wird bei mehrmaligem Schütteln mit Salzsäure halbfest und liefert dann nach Behandeln mit Alkohol Krystalle.

Die Ausbeute an reinem Azoxylol beträgt nur 5—6 % der theoretischen Menge; ausserdem entsteht eine grössere Menge Oel, welches noch viel Azoxylol enthält.

Eigenschaften:

Das Azoxylol ist in kaltem Alkohol schwer, in heissem leichter löslich. Es krystallisirt in ziegelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 126° (corr.)

Dieser Körper ist bereits 1865 von Werigo[1]) erhalten worden, indess aus rohem Xylol; auch findet eine kleine Schmelzpunktsdifferenz statt: jener fand ihn bei 120°, während derselbe von mir bei 124° (uncorr.), 126° (corr.) gefunden wurde.

Analyse:

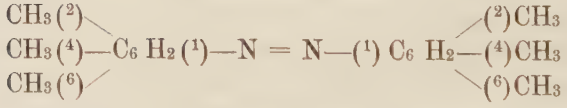
Die Analyse ergab Zahlen, welche mit der Formel $(C_6H_3)_2(CH_3)_4N_2$ genau übereinstimmen:

I. 0,2500 gr. Subst. gaben 0,1769 gr. H_2O u. 0,7396 gr. CO_2

II. 0,2429 gr. Subst. gaben 24,10 Cm. N (Temp. 13°,5; Bar. 763,8)

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{16}H_{18}N_2$
C	80,68 %		80,67 %
H	7,86 %		7,56 %
N		11,78 %	11,77 %

Azomesitylen.



Darstellung:

Ehe ich zur Darstellung des Azomesitylens übergehe, beschreibe ich im folgenden eine praktische und schnelle Methode zur Bereitung von Nitromesitylen.

[1]) Werigo, Zeitschr. für Chemie, 1865, 312.

Man löst einen Theil Mesitylen in vier Theilen Eisessig, versetzt mit einem Theil rauchender Salpetersäure und erhitzt am Rückflusskühler eine bis anderthalb Stunden zum Kochen. Nach Ausfällung mit Wasser und Abheben der wässrigen Schicht wird unter Zusatz überschüssiger Natronlauge mit Wasserdampf destillirt. War die Reaktion gut verlaufen, so erstarrt das leicht übergehende Oel schon theilweise im Kühler. Es geht fast reines Nitromesitylen über, welches beim Umkrystallisiren aus Alkohol in dickprismatischen Krystallen von der Länge des Gefässes anschiesst.

Bleibt das übergehende Oel flüssig, so trennt man das noch vorhandene Mesitylen durch Destillation. Das über 200° siedende lässt sich dann aus Alkohol umkrystallisiren.

Man erhält so bis zu 50 % Ausbeute.

Es wurden nun zahlreiche, jedoch vergebliche Versuche, aus Nitromesitylen durch Behandlung mit Reduktionsmitteln das Azomesitylen zu gewinnen, unternommen.

Behandelt man die alkoholische Lösung (concentrirt oder sehr verdünnt) mit Natriumamalgam, so löst sich dieses schnell unter Wärmeentwickelung auf (schneller als dies bei anderen Nitrokörpern der Fall). Nach beendigter Einwirkung filtrirte ich und trieb nach dem Abdestilliren des Alkohols mit Wasserdampf über, wobei sämmtliches Oel überging. Nach dem Schütteln des übergegangenen Oeles mit Salzsäure blieb eine feste etwas rothgefärbte Masse zurück, die aus fast reinem Nitromesitylen bestand. Die rothe Färbung rührt von minimalen Spuren des Azokörpers her. In der salzsauren Lösung waren beträchtliche Mengen von Mesidin.

Es wurde auch versucht, die Einwirkung des Natriumamalgams zu verlangsamen durch starke Verdünnung, durch sehr allmäligen Zusatz desselben, endlich auch durch vorherigen Zusatz von Aetznatron: nie wurde mehr als durch die Farbe nachweisbare Spuren des Azomesitylens erhalten.

Das gleiche Resultat hatten die Versuche mit anderen Reduktionsmitteln.

Ein Theil Nitromesitylen wurde in alkoholischer Lösung mit einem Theil Kalihydrat und einem Theil Zinkstaub längere Zeit gekocht. Auch hier gelang es nicht, Azomesitylen zu erhalten: immer wurde das Nitromesitylen sofort zu Medisin reducirt.

Kochen mit alkoholischem Kali lieferte auch nicht den gewünschten Körper, sondern nur Mesidin.

Es wurden nun Versuche angestellt, die Azoverbindung aus Mesidin durch Oxydation zu erhalten, und diese ergaben bald ein gutes Resultat.

Man verfährt am zweckmässigsten so: 5 gr. salzsaures Mesidin werden in Wasser gelöst und dazu langsam in der Kälte eine wässrige Lösung von 10 gr. Kaliumhydroxyd und 40—50 gr. rothem Blutlaugensalz gefügt. Es entsteht zuerst eine gelbe, bald roth werdende Trübung, die von noch flüssigem Azomesitylen herrührt. Beim Stehenlassen setzt es sich ab und erstarrt. Man filtrirt, wäscht mit Wasser und verdünnter Salzsäure und krystallisirt aus Alkohol um.

Die Ausbeute beträgt 25 - 30 % der theoretischen Menge an reinem Produkt.

Eigenschaften:

Das Azomesitylen krystallisirt aus Alkohol in dünnen, das Gefäss durchsetzenden Nadeln vom Schmelzpunkt 75 ° (corr.). Die Farbe derselben liegt zwischen der des o-Azoaethylbenzols und des Azoxylols.

In kaltem Alkohol ist es ziemlich schwer löslich, in heissem leichter löslich.

Analyse:

Die Analyse ergab folgende Zahlen:

0,2111 gr. Subst. gaben 0,1640 gr. H_2O und 0,6258 gr. CO_2.

	Gefunden	Berechnet für $C_{18}H_{22}N_2$
C	80,85 %	81,20 %
H	8,63 »	8,27 »

Die geringere Ausbeute bei der Darstellung von solchen Azoverbindungen, in denen das zur Azogruppe in Parastellung befindliche Wasserstoffatom durch ein Alkoholradikal ersetzt ist, rührt also, wie sich bei p-Azotoluol, p-Azoaethylbenzol und Azometaxylol zeigte, davon her, dass sich in Folge weniger energischer Reduktion das Azoxyderivat und braune, in Alkohol und Ligroin schwer lösliche Körper bilden. Analoge und vielleicht mit meinen Substanzen identische Verbindungen erhielt Barsilowski[1]) bei der Oxydation von Homologen des Anilins mit Ferridcyankalium. Der Azoxykörper zerfällt bei der nachherigen Destillation in Azo- und Amido-

[1]) Barsilowski, Ann. 207, 102.

körper etc., die schwerlösliche Verbindung unter starker Verkohlung in Azokörper und andere zum Theil basische, sehr hoch siedende Produkte.

Eine Uebersicht der Darstellungen der verschiedenen Azoverbindungen zeigt das bemerkenswerthe Resultat, dass die Ausbeute um so schlechter wird, je grösser die Zahl der Seitenketten und je länger dieselben sind.

So geht die Darstellung von Azobenzol fast quantitativ vor sich, die von o-Azotoluol ist noch befriedigend; auch, wenngleich weniger, die von p-Azotoluol und o-Azoaethylbenzol; p-Azoaethylbenzol wird in erheblich geringeren Mengen gewonnen. Weit schlechter sind die Ausbeuten an Azoxylol. Bei der Reduction von Nitromesitylen erhält man nur noch Spuren des Azoderivats.

Genau das Umgekehrte findet bei der Oxydation der Amidoderivate statt. Als Oxydationsmittel eignet sich am besten Ferridcyankalium in alkalischer Lösung. Bei Mesidin verläuft die Oxydation sehr gut unter Bildung von Azomesitylen. Auch Xylidin aus m-Xylol konnte ziemlich gut zu dem bei 126° schmelzenden Azoxylol oxydirt werden. Bei der Oxydation von salzsaurem o-Amidoaethylbenzol entstand eine rothe trübe Flüssigkeit, aus der sich ein hellrothes Oel absetzte. Dieses schied nach längerem Stehen in Eis einige Kryställchen von o-Azoaethylbenzol ab; der grösste Theil blieb flüssig. Aus Anilin werden bei Oxydation nur geringe Mengen an Azobenzol erhalten.

Es geht also hieraus hervor, dass die Ausbeute bei der Oxydation der Amidoverbindungen in umgekehrter Weise zunimmt, wie bei der Reduktion der entsprechenden Nitroderivate.

Es mag noch Erwähnung finden, dass auch versucht wurde, aus Amidoazonaphtalin durch Abspaltung der Amidogruppe, und aus Nitrochinolin durch Reduktion die entsprechenden Azokörper darzustellen. Bei ersterem war indess die Ausbeute nur gering. Der Versuch wurde in folgender Weise ausgeführt:

Man löst Amidoazonaphtalin in concentrirter Schwefelsäure, leitet salpetrige Säure ein und verdünnt mit viel absolutem Alkohol etc. Es bilden sich neben grösseren Mengen eines phenolartigen Körpers fast nur harzige Massen. Nitrochinolin lieferte mit Natriumamalgam, ebenso mit Zinkstaub und Kalilauge nur schwarze in Alkohol und Ligroin unlösliche Harze, in gleicher Weise wie Nitronaphtalin.

Bei dieser Gelegenheit wurde sowohl Amidoazonaphtalin wie Nitrochinolin zuerst rein erhalten. Das Erstere erhielt ich aus α-Naphtylamin nach Perkin's[1]) Vorschrift und reinigte es durch Kochen mit viel Akohol und concentrirter Salzsäure, wobei das basische[1]) Salz sich in goldbraunen schillernden Blättchen abschied. Dieses lieferte beim Kochen mit Alkalien einen rothen Niederschlag, der aus Alkohol, worin er ziemlich schwer löslich ist, in dunkelrothen Nadeln vom Schmelzpunkt 183° (corr.) mit ausgezeichnet grüner Fluorescenz krystallisirte. Bei nochmaliger Krystallisation mit etwas Thierkohle verloren die Nadeln die Fluorescenz, ohne dass der Schmelzpunkt sich änderte. Letztere scheint demnach von einer Verunreinigung herzurühren. Hierfür spricht auch, dass Analysen der grünfluorescirenden Substanz im Kohlenstoffgehalt bis zu 2 % differirten.

Analyse:

I. 0,2148 gr. Subst. gaben 0,1082 gr. H_2O und 0,6326 gr. CO_2
II. 0,2510 gr. Subst. gaben 0,1277 gr. H_2O und 0,7407 gr. CO_2
III. 0,3117 gr. Subst. gaben 36,1 Ccm N (Temp. 12°,2, Bar. 759,4 mm.).

	Gefunden			Berechnet für
	I.	II.	III.	$C_{20}H_{15}N_3$
C	80,32 %	80,56 %		80,81 %
H	5,59 »	5,65 »		5,05 »
N			13,82 %	14,14 »

[1]) Perkin, Ann. 129, 104.

Um Nitrochinolin zu erhalten, wurde nach Königs[1]) Vorschrift verfahren, indess synthetisch dargestelltes Chinolin benutzt. Man erhält so 15—20 % aus Benzollösung mit Ligroin gefälltes Nitrochinolin. Dasselbe bildet gelblichweisse Nadeln vom Schmelzpunkt 88,5° (corr.), die sich in Alkohol leicht lösen. Es scheinen sich noch Isomere oder höher nitrirte Chinoline zu bilden, die in Ligroin leichter löslich sind.

Analyse:

Eine Analyse des Körpers ergab folgende mit der Formel $C_9H_6N \cdot NO_2$ übereinstimmende Zahlen:

0,4016 gr. Subst. gaben 53,0 Ccm N (Temp. 7°,5; Bar. 763,2 mm.)

	Gefunden	Berechnet
N	16,15 %	16,09 %

[1]) Königs, Ber. 12, 448.

II. Umlagerung der Hydrazokörper.

Umlagerung von Paradibromhydrazobenzol.

I. Versuch: Etwa 10 gr. p-Dibromazobenzol wurden mit viel Alkohol übergossen, dann ein Ueberschuss stark saurer Zinnchlorürlösung zugefügt und kalt stehen lassen. Nach acht- bis vierzehntägigem Stehen war fast alles gelöst. Der Alkohol wurde abdestillirt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Aus dem Filtrat krystallisirte beim Einengen salzsaures Salz aus; die daraus abgeschiedene Base schmolz bei 63°, war also p-Bromanilin. Der Azokörper war vollständig zu p-Bromanilin reducirt worden; es konnte keine andere (durch Umlagerung gebildete) Base nachgewiesen werden.

II. Versuch: Ein zweiter Versuch wurde in derselben Weise, aber unter Zusatz von Schwefelsäure ausgeführt. Die Reaktion war bereits innerhalb ein bis zwei Tagen vollendet. Es hatten sich beträchtliche Mengen eines Zinndoppelsalzes abgeschieden. Daraus wurde eine neue Base durch Fällung mit Natronlauge und Extrahiren des Niederschlags mit Alkohol gewonnen. Die vom Zinndoppelsatz abfiltrirte alkoholische Lösung gab nach dem Abdestilliren des Alkohols, Ausfällen des Zinns mit Schwefelwasserstoff und (nach Uebersättigung mit Natronlauge) Destillation mit Wasserdampf im Destillat nicht unbeträchtliche Mengen p-Bromanilin.

Im Rückstand waren noch kleine Mengen der obigen neuen Base, welche sich bei näherer Untersuchung als die verlangte Diphenylverbindung erwies, erhalten.

Eigenschaften:

Diese Base krystallisirt aus Alkohol in schwach röthlichen kleinen Schuppen vom Schmelzpunkt 108° (corr.). In absolutem Alkohol ist sie leicht löslich. In verdünnten Säuren, auch Schwefelsäure, löst sie sich leicht.

Beim Erhitzen mit Natrium und Behandeln der Schmelze mit Wasser liess sich in der Lösung Blausäure und Bromwasserstoffsäure nachweisen.

Analyse:

Eine Analyse ergab Zahlen, die der Formel $C_{12}H_{10}N_2Br_2$ eines Dibromdiamidodiphenyls entsprechen:

I. 0,2880 gr. Subst. gaben 0,0776 gr. H_2O und 0,4534 gr. CO_2
II. 0,2494 gr. Subst. gaben 0,0711 gr. H_2O und 0,3890 gr. CO_2

	Gefunden		Berechnet
	I.	II.	
C	42,93 %	42,53 %	42,11 %
H	2,99 »	3,17 »	2,92 »

Es fragt sich nun, in welcher Weise sich hier die Umlagerung vollzogen hat. Die Parastellen zur Azogruppe sind durch Brom besetzt. Die Umlagerung kann also nur bewerkstelligt sein, indem sich entweder die in Ortho- oder die in Metastellung zur Azogruppe befindlichen Kohlenstoffatome binden. Um dieses festzustellen, behandelte ich die Base mit salpetriger Säure,

in der Hoffnung, ein Dibromdiphenyl zu erhalten, aus dessen Oxydationsprodukten Schlüsse auf die Constitution der Base zu machen gewesen wären. Zu diesem Zwecke wurde die freie Base mit absolutem Alkohol zu einem dünnen Brei angerieben, in eine Lösung von salpetriger Säure in Alkohol gegeben und einen Tag lang bei gewöhnlicher Temperatur stehen lassen. Es scheidet sich ein schillernder violettbrauner Niederschlag ab, der sich auch beim späteren Erwärmen nicht löst. Derselbe wurde nach Beendigung jeglicher Reaktion abfiltrirt und qualitativ untersucht. Es zeigte sich, dass er ausser Brom noch Stickstoff enthielt, also nicht das gewünschte durch Abspaltung der beiden Amidogruppen entstehende Dibromdiphenyl sein konnte.

Die vom Niederschlag getrennte Lösung enthielt noch beträchtliche Mengen des obigen Körpers. Um etwa gebildete kleine Mengen Dibromdiphenyl davon zu trennen, wurde der Alkohol abdestillirt und mit Wasserdampf, nachdem mit Natronlauge zur Zurückhaltung von phenolartigen Produkten versetzt war, übergetrieben. Es gehen sehr langsam fast weisse Flocken über. Eine Krystallisation derselben aus Alkohol zeigt, dass dieselben grossentheils wieder aus dem stickstoffhaltigen Körper bestehen. Die Mutterlauge scheint in geringer Menge das Dibromdiphenyl zu enthalten. Eine hiermit vorgenommene Oxydation ergab eine sehr geringe Menge Säure. Dieselbe, durch Fällung mit Wasser erhalten, schmilzt bei 140°, zum Umkrystallisiren war es zu wenig. Selbst bei längerem Auswaschen mit kaltem Wasser löste sich die kleine Menge nicht auf, so dass es die in Wasser lösliche o-Brombenzoësäure nicht sein kann. Der sichere Nachweis der Identität mit m-Brombenzoësäure konnte indess nicht erbracht werden.

Wie man leicht sieht, erhält man bei Umlagerung in Orthostellung aus der Base das m-Dibromdiphenyl und hieraus m-Brombenzoësäure, während bei Umlagerung in Metastellung o-Dibromdiphenyl und o-Brombenzoësäure erhalten werden müsste.

Was nun den bei Einwirkung von salpetriger Säure als Hauptprodukt erhaltenen Körper betrifft, so wurde derselbe näher untersucht.

Eigenschaften:

In Alkohol ist er schwer löslich, leichter in kaltem Eisessig, sehr leicht in heissem. Aus letzterem krystallisirt er in glänzenden braunvioletten Nadeln, die bei 206° schmelzen und bei sehr vorsichtigem Erhitzen in höherer Temperatur sublimiren. Erhitzt man schneller, so verpufft der Körper plötzlich unter Abscheidung von viel Kohle. Er ist sehr beständig und völlig indifferent.

Analyse:

Einer Analyse unterworfen, gab er auf die Formel $C_{12}H_7N_3Br_2$ passende Zahlen:

I. 0,3035 gr. Subst. gaben 0,0556 gr. H_2O u. 0,4569 gr. CO_2
II. 0,2638 gr. Subst. gaben 0,0477 gr. H_2O u. 0,3973 gr. CO_2
III. 0,1979 gr. Subst. gaben 0,2066 gr. Ag Br
IV. 0,3006 gr. Subst. gaben 28,3 Ccm N (Temp. 20°, Bar. 756,4 mm.)

	Gefunden				Berechnet für
	I.	II.	III.	IV.	$C_{12}H_7N_3Br_2$
C	41,06 %	41,07 %			40,79 %
H	2,03 »	2,01 »			1,98 »
Br			44,43 %		45,32 »
N				10,97 %	11,90 »

Die empirische Formel $C_{12}H_7N_3Br_2$ entspricht der einer Diazoamidoverbindung; dieselbe hat entweder die Constitution

$$\begin{array}{l} Br \cdot C_6H_3 - N \\ \quad\quad | \\ Br \cdot C_6H_3 - NH - N \end{array} \begin{array}{l} = N - NH - C_6H_3 \cdot Br \\ \quad\quad\quad\quad\quad | \\ = N - \quad\quad C_6H_3 \cdot Br \end{array}$$

oder aber, was wahrscheinlicher ist, die Formel:

$$\begin{array}{l} Br \cdot C_6H_3 - N \diagdown \\ \quad\quad\quad | \quad\quad | \quad\quad NH \\ Br \cdot C_6H_3 - N \diagup \end{array}$$

Für letztere Formel spricht die ungewöhnliche Bildungsweise in saurer Lösung; dann auch der Umstand, dass aus o-Phenylendiamin beispielsweise ein ganz analoger Körper mit salpetriger Säure entsteht, nämlich

$$C_6H_4 \begin{array}{c} (^1)N \diagdown \\ \quad | \quad\quad NH \\ \diagup (^2)N \end{array}$$

Griess[1]) benennt diese Körper, von welchen nach ihm sechs bekannt sind, mit dem Gruppennamen Azimidokörper.

Umlagerung von Benzolparaazotoluol.

Das Benzolparaazotoluol konnte nur zum kleinen Theil rein in bei 63° schmelzenden Krystallen erhalten werden. Der grössere Theil blieb flüssig, was ja bei allen Azokörpern schon kleine Mengen von Verunreinigung bewirken.

[1]) Griess, Ber. 15. 1878.

Das reine Produkt, in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür und Schwefelsäure versetzt, entfärbte sich schnell unter Abscheidung weisser durch Wasser zersetzbarer Blättchen, die ein Zinndoppelsalz zu sein scheinen. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wurde das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt, das Filtrat nach theilweisem Einengen mit Natronlauge übersättigt und destillirt, wobei viel durch vollständige Reduktion gebildetes Anilin und und Paratoluidin übergingen. Im Rückstand war die durch Umlagerung entstandene Base in kleiner Menge.

Das nicht ganz reine ölige Benzolazotoluol wurde in gleicher Weise behandelt. Die Entfärbung war nach einigen Tagen fast vollendet. Beim Abdestilliren des Alkohols ging nun mit diesem ein indifferenter Körper über, zuerst als Oel, welches später erstarrte. Beim Verdünnen des Rückstandes mit Wasser fiel er vollständig aus. Er wurde abfiltrirt und zur Reinigung mit Wasserdampf destillirt. Dieses Nebenprodukt, wahrscheinlich von der Verunreinigung des Azokörpers herrührend, lieferte beim Umkrystallisiren aus Alkohol einen in weissen starkglänzenden Blättchen oder langen Nadeln krystallisirenden Körper von eigenthümlichem Geruch; derselbe schmilzt bei 116° (corr.) Eine qualitative Untersuchung liess Chlor und Schwefel darin nachweisen. Letzterer trat beim Erhitzen mit Natrium und nachherigem Ansäuern als Schwefelwasserstoff (durch Geruch und Silberlösung etc. erkannt) auf. Zur quantitativen Analyse reichte die Substanz nicht aus.

Das von diesem Körper befreite Filtrat wurde nach Ausfällung des Zinns, mit Natronlauge übersättigt und das wieder in bedeutender Menge auftretende Anilin und p-Toluidin mit Wasserdampf abgetrieben. Im Rückstand war die auch oben erhaltene Base suspendirt.

Eigenschaften:

Diese Base bildet eine braunschwarze halbfeste Masse, die sehr unbeständig ist, auch in ihren Salzen. Wie ein kleiner Versuch zeigte, ist das schwefelsaure Salz leicht löslich; es krystallisirt nicht aus. Das salzsaure Salz ist sehr leicht löslich; seine Lösung, sehr lange mit Thierkohle gekocht, wird fast entfärbt, färbt sich indess beim Eindampfen wieder dunkel durch Oxydation, und bildet schliesslich auf dem Wasserbade eine halbfeste braunrothe Masse, welche beim Erkalten fest wird, aber sehr hygroskopisch ist und in wenigen Stunden in eine braune dicke Flüssigkeit übergeht, die beim Verdünnen mit Wasser eine ganz klare schwach roth gefärbte Lösung giebt.

Das salzsaure Salz wurde analysirt; der Chlorgehalt differirte jedoch mit dem des durch Umlagerung entstehenden salzsauren Methyldiamidodiphenyls wegen der angeführten zur Analyse schlecht geeigneten Eigenschaften desselben um mehr als 1 %.

Rührt man die klare Lösung des salzsauren Salzes mit Natronlauge an, so scheidet sich die Base in ausserordentlich klebrigen Ballen ab, die nach möglichstem Trocknen mit Essigsäureanhydrid behandelt wurden. Obwohl die Base (bis auf die braune Färbung) rein war, entstanden bei mehreren Versuchen halbfeste Massen, an welchen alle Krystallisationsversuche scheiterten.

Behandlung des Orthotolidins mit salpetriger Säure.

Die Untersuchungen des Herrn Albert Müller über Derivate des o-Azotoluols wurden fortgesetzt.

Die Darstellung des Tolidins aus o-Azotoluol durch Erhitzen des letzteren in alkoholischer Lösung mit Zinnchlorür geht gut. Aus 100 gr. o-Nitrotoluol erhält man etwa 35 gr. schwefelsaures o-Tolidin. Dieses Salz ist in Wasser schwer löslich, noch schwerer in Alkohol. Das salzsaure Salz krystallisirte in meist etwas röthlichen Blättchen, die, wenn rein, in Wasser ziemlich schwer löslich sind.

Die von mir erhaltene Acetylverbindung ist in Alkohol schwer löslich, leichter in Eisessig. Sie schmilzt bei 306 ° (corr. 315 °) und sublimirt bei etwas höherer Temperatur.

Die Darstellung des Ditolyls aus o-Azotoluol wurde auf zwei Methoden versucht:

I. Zu einer alkoholischen Lösung von salpetriger Säure wird eine Lösung von Tolidin in absolutem Alkohol gegeben, und nach längerem Stehen allmälig erwärmt.

II. Das schwefelsaure Salz der Base wird in Wasser suspendirt, salpetrige Säure bis zur Lösung und Sättigung eingeleitet und die schwefelsaure Diazoverbindung mit Alkohol und Aether gefällt. Hierbei kommt es sehr zu Statten, dass dieselbe schon in Alkohol ziemlich schwer löslich ist und daher nur verhältnissmässig wenig Aether zur vollständigen Fällung erfordert. Nach schnellem Filtriren und Trocknen wird die flockigkrystallinische Masse mit Alkohol übergossen und allmälig zum Sieden erhitzt.

Bei beiden Methoden findet dasselbe statt, was schon Herr Albert Müller bei einer der ersten Methode analogen Behandlung der Base beobachtete. Es entwickelt sich beim Kochen mit Alkohol verhältnissmässig wenig Stickstoff, dagegen fällt eine gelbe amorphe schwer lösliche Masse aus, die sich als stickstoffhaltig erweist. Dieselbe bildet sich regelmässig in grosser Menge und hindert eine gute Ausbeute.

Beim Umkrystallisiren dieses gelben in Alkohol schwer löslichen Körpers aus Eisessig erhält man goldgelbe Nadeln, die bei 287 ° (corr.) zu einer violetten Flüssigkeit schmelzen. Gleichzeitig sublimiren sie in glänzenden Büscheln.

Bei der Krystallisation aus heissem Eisessig scheinen sich stets kleine Mengen eines Phenols zu bilden, indem das ungelöst bleibende sich mit Natronlauge violett färbt, was der reine Körper nicht thut. Dies spricht für das Vorhandensein der Azogruppe.

Eine Analyse des umkrystallisirten bei 287 ° schmelzenden Präparats liess keinen Schluss auf die Zusammensetzung ziehen:

I. 0,2192 gr. Subst. gaben 0,0845 gr. H_2O und 0,4584 gr. CO_2
II. 0,1870 gr. Subst. — 15,2 Ccm N (Temp. 22 °, Bar. 749,0).

	Gefunden
C	57,04 %
H	4,28 »
N	9,20 »

Die restirenden 29,48 % scheinen Sauerstoff zu sein.

Das alkoholische Filtrat von diesem gelben Körper enthielt noch beträchtliche Mengen desselben, die durch Eindampfen und Filtration möglichst abgeschieden wurden.

Dampft man den Alkohol weit ab, versetzt mit Wasser und Natronlauge, so scheiden sich braune Oeltröpfchen ab, die nicht erstarren, sondern nur eine halbfeste Masse bilden. Die gesammte Flüssigkeit wurde nun aus einer Kupferretorte destillirt, wobei ein weisser grösstentheils fester Körper überging. Die Destillation dauert acht bis vierzehn Tage. Nach mehrmaliger Krystallisation des abfiltrirten Produkts erhielt ich einen bei 156° (corr.) schmelzenden Körper in schillernden weissen Blättchen. Derselbe ist in kaltem Alkohol ziemlich schwer löslich, in heissem leicht.

Analyse:

Eine Analyse führte zu dem überraschenden Resultat, dass dies nicht der Kohlenwasserstoff $C_{14}H_{14}$ (Ditolyl), sondern ein stickstofffreier, sauerstoffhaltiger, vollständig gegen Basen und Säuren indifferenter Körper ist.

Derselbe wurde zur Analyse bei 120° getrocknet:

I. 0,1731 gr. Subst. gaben 0,1241 gr. H_2O und 0,5039 gr. CO_2
II. 0,1027 gr. Subst. gaben 0,0743 gr. H_2O und 0,3007 gr. CO_2

		Gefunden
C	79,39 %	79,85 %
H	7,97 »	8,04 »

Eine interessante Bestätigung findet diese Thatsache durch genau denselben Vorgang bei Diazotirung der aus o-Azoaethylbenzol gewonnenen Base, worauf ich jetzt schon hinweisen will.

Die Analysen stimmen gut auf die Formel:

$$CH_3 \cdot C_6H_3 — C_6H_3 \cdot CH_3$$

$$C_2H_5 \cdot O— \qquad —O \quad C_2H_5,$$

indem sich hieraus folgende Zahlen berechnen: 80,00 % C und 8,15 % H.

Es ist dann ein gemischter Aether dadurch gebildet worden, dass an Stelle der Amidogruppen die Gruppen $O \cdot C_2H_5$ getreten sind.

Es findet demnach eine analoge Reaktion statt, wie bei der Bildung von Phenylaether aus schwefelsaurem Diazobenzol und Phenol.

Aus den Mutterlaugen dieses bei 156° schmelzenden Körpers wurde ein Oel erhalten, welches nicht zum Erstarren zu bringen war.

Es enthält den Kohlenwasserstoff, noch gemengt mit dem schwerer löslichen Ditolyldiaethylaether. Ob das reine Ditolyl flüssig oder fest ist, konnte daher nicht entschieden werden.

Dass das Ditolyl aus o-Azotoluol ein m-Dimethyldiphenyl, geht aus der Arbeit von Herrn Albert Müller[1]) hervor. Es wäre indess von Wichtigkeit gewesen, dasselbe rein zu erhalten, indem aus p-Tolidin von Herrn Albert Müller ein Ditolyl vom Schmelzpunkt 91° dargestellt wurde, welches, wenn hier die Umlagerung in Orthostellung erfolgte, mit obigem Ditolyl identisch sein musste.

Oxydation des Ditolyls.

Da das o-Ditolyl nicht fest erhalten werden konnte, wurde versucht, durch vorsichtige Oxydation eine Diphenyldicarbonsäure darzustellen. Zu seiner Lösung in Eisessig wurde die berechnete Menge Chromsäure gefügt, nach

[1]) Herr Albert Müller erhielt so ebenfalls ein Oel, aus welchem er durch Oxydation Isophtalsäure erhalten hat.

längerem Kochen der Eisessig grossentheils verjagt, und dann mit Wasser gefällt. Der Niederschlag wurde abfiltrirt und, mit dem Aetherextrakt des Filtrats vereint, mit kohlensaurem Natron und etwas Natronlauge extrahirt. Die alkalische Lösung, mit Salzsäure gefällt, liefert die Säure.

Eigenschaften:

Die Säure ist in Wasser schwer löslich, in Alkohol ziemlich leicht. Sie lässt sich sublimiren. Der Schmelzpunkt der sublimirten Säure liegt bei 193° (corr. 197°). Das Barytsalz ist in Wasser ziemlich schwer löslich.

Es konnte indess von diesem bloss ein Centigramm rein erhalten werden, welches durch Verkochen und Abglühen mit Schwefelsäure analysirt wurde:

0,0106 gr. Barytsalz gaben so 0,0064 $BaSO_4$.

	Gefunden	Berechnet für Isophtalsauren Baryt $\left.\begin{matrix} C_6H_4 \cdot COO \\ \vert \\ C_6H_4 \cdot COO \end{matrix}\right\}$ Ba
% Ba	35,50 %	36,34 % 45.51 %

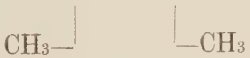
Herr Albert Müller[1]), der ein stärkeres Oxydationsmittel, nämlich Kaliumdichromat und Schwefelsäure, anwandte, hat Isophtalsäure erhalten.

[1]) Seine Dissertation, Seite 18.

Behandlung des Orthotolidins mit salpetriger Säure und Brom.

Daraus, dass, wie Herr Albert Müller gezeigt, im Ditolyl aus o-Azotoluol die Methylgruppe in Metastellung zum bindenden Kohlenstoffatom steht, lässt sich noch nicht mit Sicherheit schliessen, dass die Umlagerung von o-Azotoluol in Parastellung erfolgt, sondern auch bei Umlagerung in Orthostellung tritt die Methylgruppe in Metastellung zum bindenden Kohlenstoffatom. Es wurde deshalb, um jeden Zweifel zu lösen, die Amidogruppe durch Brom ersetzt und dann oxydirt.

Eine Portion schwefelsaures o-Tolidin wurde in oben angegebener Weise in die Diazoverbindung verwandelt, letztere in Wasser gelöst und mit einer Lösung von Brom in Bromwasserstoffsäure versetzt. Es wurde dabei die Vorsicht gebraucht, zuerst mit einem Tropfen Bromlösung die Unreinlichkeiten, dann nach raschem Filtriren das reine Perbromid auszufällen. Dasselbe schied sich sofort als gelbrothe körnige Masse ab, die schnell filtrirt und getrocknet, dann mit Alkohol übergossen und langsam erwärmt wurde. Nach mehrstündigem Kochen ist Alles gelöst und die Zersetzung beendet. Beim Abdestilliren des Alkohols und Versetzen mit Wasser und Natronlauge fiel ein theilweise erstarrendes Oel aus. Dasselbe krystallisirte aus Alkohol in glänzenden Blättchen, die bei 156 ° schmelzen und sich als vollständig identisch erwiesen mit dem neben dem Ditolyl erhaltenen Ditolyldiäthyläther. Das in den Mutterlaugen enthaltene Oel erwies sich als bromhaltig und stickstofffrei bei qualitativer Prüfung, enthielt also wahrscheinlich die Verbingung



die durch Ersetzung der Amidogruppen durch Brom entsteht. Nach längeren vergeblichen Versuchen, den Körper zu isoliren, wurde das Oel der Oxydation unterworfen.

Oxydation des Dibromditolyls.

Nach dreitägigem Kochen des sehr dickflüssigen Oels mit überschüssigem Kaliumdichromat und Schwefelsäure, wobei in den entweichenden Dämpfen Brom nachweisbar war, wurde das Ungelöste mit kohlensaurem Natron extrahirt und die erhaltene Lösung mit Salzsäure gefällt. Zur Reinigung löste ich die so gewonnene bei 185—195° schmelzende Säure in Ammoniak und nicht zu wenig Wasser, und versetzte mit Chlorbarium, wobei ein kleiner Theil ausfiel. Dieser schied mit Salzsäure eine gelbe, weiche, später erhärtende Masse ab, die späterhin zu weiterer Oxydation verwandt wurde. Die ammoniakalische Lösung enthält ein ziemlich lösliches Barytsalz. Mit Salzsäure fällt eine flockige, weisse, bei 202° (corr.) schmelzende Säure aus. Dieselbe lässt sich in Nadeln sublimiren; die Nadeln haben einen etwas höheren Schmelzpunkt, nämlich bei 205° (corr.)

Aus der mit Salzsäure gefällten Säure wurde durch Kochen mit kohlensaurem Baryt das Barytsalz dargestellt. Es krystallisirt in aus vielen Nadeln bestehenden Büscheln und ist in reinem Zustand ziemlich schwer löslich in kaltem Wasser. In demselben wurde Wasser und Barium bestimmt.

Analyse:

I. 0,1218 gr. lufttrockne Subst. gaben im Platintiegel getrocknet bei 170° . . . . . 0,1077 gr. trockenes Salz, dieses beim Verkohlen mit Schwefelsäure etc. . . . . 0,0438 gr. $BaSO_4$.

II. 0,2198 gr. getrocknetes Salz gaben beim Lösen, Fällen der Säure mit Salzsäure, und des Filtrats mit Schwefelsäure . . . . . 0,0892 gr. $BaSO_4$.

Das Salz stimmt mit dem Barytsalz der von Fittig[1]) aus Brommetaxylol (1, 3, 4) dargestellten Brommetatoluylsäure überein:

	Gefunden	Berechnet auf $(C_6H_3Br(CH_3)\cdot COO)_2Ba + 4aq$
I. H_2O berechn. auf lufttrockne S.	11,56 %	11,30 %
I. Ba bezogen auf getrocknete S.	23,92 »	24,26 »
II.	23.86 »	

Der Schmelzpunkt der Brommetatoluylsäure liegt nach Fittig[1]) bei 205°. In dieser Säure steht das Brom zur Carboxylgruppe in Para-, zur Methylgruppe in Orthostellung. Die Bildung derselben aus Dibromditolyl ist also insofern auffallend, weil bei der Oxydation des letzteren die Methylgruppe leichter oxydirt als die Diphenylbindung gelöst werden sollte. Das in Orthostellung befindliche Brom muss wohl (wie dies häufiger der Fall ist) einen schützenden Einfluss auf die Methylgruppe ausgeübt haben.

[1]) Fittig, Annalen 147, 32.

Bei einer Oxydation der Säure mit Chromsäure und Eisessig scheint dieselbe völlig verbrannt zu werden, so dass also eine Bromisophtalsäure nicht so darstellbar ist.

Hieraus ergiebt sich nun zweifellos, dass bei der Umlagerung des o-Azotoluols die Kohlenstoffbindung in Parastellung zur Azogruppe stattfindet.

Umlagerung von Orthohydrazoaethylbenzol.

o-Azoaethylbenzol wird mit Alkohol übergossen, dazu in geringem Ueberschuss starksaure Zinnchlorürlösung gefügt und langsam erwärmt. Die rothe Lösung wird schnell heller; man kocht schliesslich kurze Zeit, bis die Farbe graugelb ohne röthlichen Stich geworden ist. Nach dem Abdestilliren des Alkohols wird mit Wasser versetzt und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Man übersättigt das Filtrat nach theilweisem Eindampfen mit Natronlauge und destillirt, bis keine Oeltropfen (etwa durch vollständige Reduktion gebildetes Amidoaethylbenzol) mehr übergehen. Aus dem Rückstand wird die Base durch Filtration und Ausschütteln des Filtrats mit Aether gewonnen. Zur Reinigung löst man sie in Alkohol und versetzt noch heiss mit verdünnter Schwefelsäure, wodurch das schwer lösliche schwefelsaure Salz fast vollständig und rein als krystallinische Masse ausfällt.

Eigenschaften:

Das schwefelsaure Salz ist in kaltem Wasser schwer löslich, in kaltem Alkohol etwas leichter löslich.

Aus Wasser krystallisirt es in glänzenden Nadeln.

Analyse:

Eine Analyse des bei 130° getrockneten Salzes ergab folgendes Resultat:

0,2141 gr. Subst. gaben 0,1492 gr. $BaSO_4$

	Gefunden	Berechnet für
		$\left.\begin{matrix} C_6H_3(C_2H_5)—NH_2 \\ \vert \\ C_6H_3(C_2H_5)—NH_2 \end{matrix}\right\} H_2SO_4$
% H_2SO_4	29,31 %	29,00 %

Die Reaktion verläuft fast quantitativ bis auf die Bildung geringer Mengen Amidoaethylbenzol.

Die Base selbst lässt sich nicht krystallisiren: aus Alkohol scheidet sie sich als braune schmierige Masse ab.

Es wurde deshalb ein Theil in die Acetylverbindung übergeführt. Die trockene Base vereinigt sich beim Erwärmen mit Essigsäureanhydrid unter geringer Reaktion zur Acetylverbindung:

$$\begin{matrix} C_2H_5 \cdot C_6H_3 — NH \cdot C_2H_3O \\ \vert \\ C_2H_5 \cdot C_6H_3 — NH \cdot C_2H_3O \end{matrix}$$

Eigenschaften:

Dieselbe schmilzt bei 307° und sublimirt fast gleichzeitig in schneeweissen Nadeln. In Alkohol, selbst in heissem ist sie schwer löslich; leichter in Eisessig, woraus sie beim Erkalten in glänzenden Nadeln krystallisirt.

Analyse:

Eine Analyse ergab folgende Zahlen:

I. 0,2195 gr. Subst. gaben 0,1470 gr. H_2O u. 0,5917 gr. CO_2
II. 0,2696 gr. Subst. gaben 0,1907 gr. H_2O u. 0,7287 gr. CO_2

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{24}N_2O_2$
C	73,52 %	73,72 %	74,07 %
H	7,44 »	7,87 »	7,41 »

Setzt man mit der sauren Zinnchlorürlösung noch Schwefelsäure zu, so geht die Umlagerung auch bei gewöhnlicher Temperatur vor sich. Nach vier bis fünf Tagen ist sie beendet; es haben sich reichliche Mengen schwefelsauren Salzes abgeschieden, welches nach Auswaschen mit kaltem Alkohol sofort rein ist.

Behandlung der Base mit salpetriger Säure.

Die Ersetzung der Amidogruppen durch Wasserstoff wurde analog wie bei o-Tolidin in verschiedener Weise vorgenommen:

Erstens: Behandlung der Base mit Aethylnitrit; zweitens: Darstellung der reinen schwefelsauren Diazoverbindung und Zersetzung dieser mit Alkohol.

In beiden Fällen trat ganz dasselbe ein wie bei o-Tolidin. Es schieden sich grosse Mengen eines gelben Körpers aus. Das alkoholische Filtrat wurde nach Verjagung des Alkohols, Verdünnen mit Wasser und Uebersättigung mit Natronlauge (zum Zurückhalten gebildeter

phenolartiger Körper) mit Wasserdampf destillirt. Es geht ein weisser halbfester Körper über. Nach acht- bis vierzehntägigem Destilliren geht nur noch sehr wenig über. Man unterbricht und krystallisirt das Produkt um.

Es hat genau derselbe Vorgang stattgefunden, wie bei Behandlung der Diazoverbindung des o-Tolidins mit Alkohol: man erhält einen analog zusammengesetzten Körper von demselben Aussehen wie der a. a. O. erhaltene Diaethylditolylaether.

Eigenschaften:

Derselbe schmilzt bei 120 ° (corr.), ist in heissem Alkohol leicht, in kaltem schwer löslich und krystallisirt in glänzenden weissen Blättchen. Gegen Säuren und Basen ist er indifferent.

Beim Erhitzen mit Natrium war keine Blausäure gebildet, also ist er stickstofffrei.

Die Analyse bestätigt die Formel:

$$C_{12}H_5(C_2H_5)_2(O \cdot C_2H_5)_2.$$

Analyse:

Die Substanz war bei 100 ° getrocknet.

0,1701 gr. Subst. gaben 0,1365 gr. H_2O und 0,5047 gr. CO_2.

	Gefunden	Berechnet
C	80,92 %	80,54 %
H	8,92 »	8,73 »

Bei weiterem Verdunsten der Mutterlaugen dieses Produkts schied sich ein Oel aus, welches nicht fest wurde,

Nach längerem vergeblichen Bemühen, daraus den Kohlenwasserstoff $C_{12}H_8(C_2H_5)_2$ zu isoliren, wurde das Oel einer Oxydation unterworfen. Es wurde aus den Mutterlaugen mit Wasser gefällt und gewaschen, um den Alkohol so gut wie möglich zu entfernen. Nach mehrtägigem Kochen mit saurem chromsaurem Kali und verdünnter Schwefelsäure, und zwar mit einem Ueberschuss derselben schied sich eine Säure ab, die nach Auflösung in Ammoniak, Ausfällen mit Salzsäure und Umkrystallisiren aus Alkohol bei 322° schmilzt und gleich darauf sublimirt. Unter dem Mikroskop zeigte sie charakteristische, nadelförmige Krystalle. Nach diesen Eigenschaften scheint sie Isophtalsäure zu sein.

Umlagerung von Parahydrazoaethylbenzol.

Das reine Paraazoaethylbenzol (1—2 gr.) wurde mit Alkohol übergossen, dazu saure Zinnchlorürlösung und etwas Schwefelsäure gegeben und kalt stehen gelassen. Nach mehrtägigem Stehen war dasselbe gelöst; die klare schwärzlichrothe Lösung wurde zum Sieden erhitzt, wobei die rothe Farbe gänzlich schwand, der Alkohol grösstentheils abdestillirt und aus dem Rückstand nach Verdünnung mit Wasser das Zinn durch Schwefelwasserstoff gefällt. Das Filtrat wurde eingeengt, mit Natronlauge übersättigt und das in geringer Menge vorhandene p-Amidoaethylbenzol mit Wasserdampf abgetrieben. Die abfiltrirte halbfeste Base wurde in verdünnter Salzsäure gelöst und die Lösung nach längerem Kochen mit Thierkohle eingeengt. Dabei scheidet sich das salzsaure Salz aus der schwach rothen Lösung in höchst eigenthümlichen, weissen,

schwammartigen Massen aus, die vollkommen amorph zu sein scheinen.

Es wurde das schwefelsaure Salz dargestellt, welches in Wasser leicht löslich ist und erst aus concentrirter Lösung herauskrystallisirt.

Analyse:

Eine Analyse des getrockneten Salzes ergab folgende Zahlen:

0,1450 gr. Subst. gaben 0,1007 gr. $BaSO_4$

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{20}N_2 \cdot H_2SO_4$
% H_2SO_4	29,21 %	29,00 %

Die Lösung des schwefelsauren Salzes färbte sich an der Luft durch Oxydation bald roth. Die Base selbst ist nicht fest zu erhalten, färbt sich rasch dunkel und lässt sich nicht analysiren.

Versuche, aus derselben die Acetylverbindung darzustellen, blieben ohne Resultat. Es wurde eine schon unter Wasser schmelzende Verbindung erhalten, die keine Acetylverbindung, welche wahrscheinlich sehr hoch schmelzen würde, zu sein scheint.

Wie sich schon bei Benzolparaazotoluol zeigte und auch bei Azoxylol zeigen wird, ist es nicht gelungen, von aus Paraazokörpern erhaltenen Basen Acetylverbindungen darzustellen, während dies bei aus Orthoazokörpern erhaltenen Basen, deren Amidogruppen also in Parastellung zum bindenden Kohlenstoffatom stehen, ohne Schwierigkeit gelang. Es ist möglich und liegt nahe, anzunehmen, dass hier die Stellung der Amidogruppen, die bei beiden Klassen eine verschiedene ist, in Betracht kommt.

Umlagerung von Hydrazometaxylol.

12 gr. Azoxylol wurden in viel Alkohol, etwa 250 gr. suspendirt, dazu Schwefelsäure und nach und nach ein Ueberschuss saurer Zinnchlorürlösung gegeben, dann unter häufigem Schütteln stehen gelassen. Nach acht- bis vierzehntägigem Stehen bei gewöhnlicher Temperatur war der grösste Theil gelöst. Die unzersetzten Nadeln wurden abfiltrirt, das eigenthümlich graugelbe Filtrat wie gewöhnlich behandelt. Es zeigte sich hier zum Unterschied der vorigen Umlagerungen, dass mindestens 75 % zu Xylidin reducirt waren. Nach vollständigem Abtreiben dieses enthielt der Rückstand gelbe Flocken suspendirt, die sich an der Luft schnell röthen.

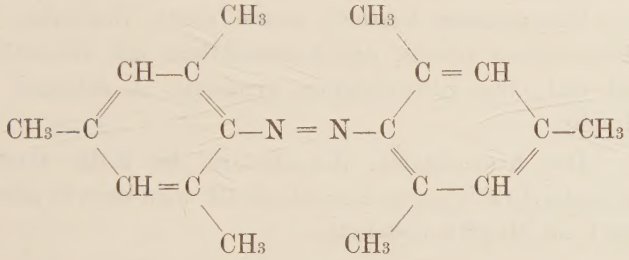
Die Base, erhalten durch Filtration und Ausschütteln des Filtrats mit Aether, löst sich in verdünnter Salzsäure leicht, indess konnte keine krystallinische Abscheidung erhalten werden. Bei dem Versuche, ein schwefelsaures Salz zu krystallisiren, schied sich ein braunes, indifferentes Oel aus.

Die Base selbst ist eine schmierige, (bei kleiner Menge wenigstens) nicht fest zu erhaltende Masse.

Eine Acetylverbindung konnte (wie bei der Base aus p-Azoaethylbenzol) nicht dargestellt werden. Es entstanden beim Erhitzen mit Essigsäureanhydrid halbfeste Massen, aus denen ein krystallinisches Produkt nicht isolirbar war.

Ueber Azomesitylen.

Bei sämmtlichen bisher behandelten Azokörpern war stets wenigstens ein in Ortho- oder in Parastellung zur Azogruppe befindliches Wasserstoffatom noch unersetzt. Nicht mehr ist dies der Fall bei Azomesitylen, wo nur noch die beiden in Metastellung stehenden Wasserstoffatome vorhanden sind, wie aus folgender Formel ersichtlich:



Soll dieser Körper sich einer Umlagerung unterziehen, so muss dieselbe in Metastellung erfolgen.

Findet also hier bei Behandlung mit Zinnchlorür und Schwefelsäure die Bildung einer Diamidodiphenylbase nicht statt, so erhält unsere bisher auf Analogien beruhende Behauptung, dass Paraazokörper sich in Orthostellung umlagern, darin eine kräftige Stütze.

Es wurden daher verschiedene Versuche mit Azomesitylen vorgenommen, bei jedem wurde nachgewiesen, dass sich keine Spur einer durch Umlagerung gebildeten Base gebildet hatte.

Erstens: Azomesitylen wurde mit Alkohol übergossen, dazu Schwefelsäure und saure Zinnlösung gefügt und fast drei Monate kalt stehen lassen. Eine geringe Menge war reducirt, der grössere Theil blieb unverändert.

Es wurde dann filtrirt, um jede Erwärmung fernzuhalten mit Wasser versetzt, wobei eine rothe Trübung von sich abscheidendem Azomesitylen entstand, und das Zinn mit Schwefelwasserstoff gefällt. Das Schwefelzinn reisst die Trübung mit zu Boden.

Das Filtrat wurde mit Natronlauge übersättigt und destillirt. Dabei geht Mesidin über. Der Rückstand ist klar und giebt beim Schütteln mit Aether und Verdunsten desselben keine Spur einer organischen Base.

Ein weiterer Versuch wurde durch Erwärmen der alkoholischen Lösung des Azomesitylens mit Zinnchlorür mit und ohne Schwefelsäure gemacht: es entstand nur Mesidin.

Das Azomesitylen, das also in der Kälte ziemlich widerstandsfähig gegen Zinnchlorür ist, wird beim Erwärmen rasch zu Mesidin reducirt.

Der durch diese Versuche erwiesene Umstand, dass Hydrazomesitylen selbst bei langem Stehen mit Schwefelsäure sich nicht umlagert, spricht jedenfalls sehr dafür, dass bei Ersetzung des zur Azogruppe in Parastellung befindlichen Wasserstoffatoms durch eine andere Gruppe die Kohlenstoffbindung in Orthostellung erfolgt.

Eine Recapitulation der einzelnen Reaktionen giebt bemerkenswerthe Unterschiede zwischen den Derivaten der Orthoazo- und denen der Paraazoverbindungen zu erkennen. So die bereits besprochene Darstellung der Azoverbindungen, die aus Orthonitroderivaten ohne Bildung von Nebenprodukten (nur zuweilen Azoxy- und Hydrazoverbindungen) vor sich geht, bei Paraverbindungen dagegen weniger gut unter gleichzeitigem Auftreten bedeutender Mengen noch unbekannter Nebenproducte erfolgt.

Die Umlagerung in Diphenylbasen selbst ist die Reaktion, die bei beiden Klassen meist gut von Statten ging und von allen die beste Ausbeute erzielte. Sehr merkwürdig ist die bei Umlagerung von p-Dibromazobenzol, dann auch von p-Azotoluol nachgewiesene Thatsache, dass zur Umlagerung der Paraazoverbindungen mit saurer Zinnchlorürlösung bei gewöhnlicher Temperatur ein Zusatz von Schwefelsäure erforderlich ist.

Die Ersetzung der Amidogruppen durch Wasserstoff verläuft gut nur bei Derivaten von Paraazoverbindungen. Dies geht hervor aus der Behandlung des Tolidins aus p-Azotoluol mit salpetriger Säure, bei welcher, wie Herr Albert Müller gezeigt hat, der Kohlenwasserstoff (Ditolyl) leicht rein zu gewinnen ist. Indess nahm die Reaktion bei der Base aus p-Bromazobenzol, die also anstatt der Alkoholradikale elektronegative Sustituenten enthält, grösstentheils einen anderen Verlauf.

Die aus Orthoazoverbindungen entstandenen Homologen des Benzidins geben bei der Diazotirung übereinstimmend anderweitige Producte in grösserer Menge, in nur geringer Quantität den entsprechenden Kohlenwasserstoff.

Man sieht, dass hier die Anwendung der Gries'schen Reaktionen mit Schwierigkeiten verknüpft ist, welche wohl in der Lagerung der beiden Benzolkerne zu einander ihre Ursache haben, und welche zu ihrer Lösung oder Erklärung ein fortgesetztes Studium des Verhaltens dieser Diphenylderivate erfordern.